

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-341589

(43)Date of publication of application : 11.12.2001

(51)Int.Cl.

B60R 13/06
C08J 9/04
C08L 23/04
C08L 23/08
C08L 53/00
C08L 53/02
C08L 91/00

(21)Application number : 2000-161964

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 31.05.2000

(72)Inventor : MORIKAWA AKIHIKO
KANAE KENTAROU
NAKANISHI HIDEO
MAEDA MINORU

(54) WEATHER STRIP

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a weather strip made of foam obtained from a thermoplastic elastomer composition, small in compression set, high in flexibility, excellent in surface appearance, high in independent foamability and free from contamination by a cross-linking agent.

SOLUTION: This weather strip is made of foam comprising an ethylene α -olefinic copolymer 1 and a crystalline polyethylene resin 2 with the thermoplastic elastomer composition of which the crystalline polyethylene resin 2 forms a three-dimensional network structure as a main component in a matrix made of the ethylene α -olefinic copolymer 1.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-341589

(P2001-341589A)

(43) 公開日 平成13年12月11日 (2001.12.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
B 6 0 R 13/06		B 6 0 R 13/06	3 D 0 2 4
C 0 8 J 9/04	C E S 1 0 1	C 0 8 J 9/04	C E S 4 F 0 7 4 1 0 1 4 J 0 0 2
C 0 8 L 23/04 23/08		C 0 8 L 23/04 23/08	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-161964(P2000-161964)

(22) 出願日 平成12年5月31日(2000.5.31)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 森川 明彦

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72) 発明者 鼎 健太郎

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72) 発明者 中西 英雄

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ウェザーストリップ

(57) 【要約】

【課題】 熱可塑性エラストマー組成物から得られ、圧縮永久歪みが小さく、柔軟性に富み、表面外観に優れ、独立気泡性が高く、架橋剤による汚染のない発泡体からなるウェザーストリップを提供すること。

【解決手段】 エチレン・ α -オレフィン系共重合体

(1) 及び結晶性ポリエチレン系樹脂(2)を含有し、該エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)からなるマトリックス中において、該結晶性ポリエチレン系樹脂(2)が3次元網目構造を形成している熱可塑性エラストマー組成物を主成分とする発泡体からなることを特徴とするウェザーストリップ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン・ α -オレフィン系共重合体

(1) 及び結晶性ポリエチレン系樹脂(2)を含有し、該エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)からなるマトリックス中において、該結晶性ポリエチレン系樹脂(2)が3次元網目構造を形成している熱可塑性エラストマー組成物を主成分とする発泡体からなることを特徴とするウェザーストリップ。

【請求項2】 エチレン・ α -オレフィン系共重合体

(1)、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)、及び下記ブロック共重合体(3)を主成分として含有し、該エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)からなるマトリックス中において、該結晶性ポリエチレン系樹脂(2)及びブロック共重合体(3)が3次元網目構造を形成していることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物を主成分とする発泡体からなることを特徴とするウェザーストリップ。ブロック共重合体(3)：結晶性エチレン系重合体ブロックと、上記結晶性ポリエチレン系樹脂(2)に対するよりも上記エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)に対する相溶性が高いブロックとを備えるブロック共重合体

【請求項3】 上記ブロック共重合体(3)が、上記結晶性エチレン系重合体ブロックを両末端に備えている熱可塑性エラストマーを主成分とする発泡体からなることを特徴とする請求項2に記載のウェザーストリップ。

【請求項4】 上記ブロック共重合体(3)が、その両末端ブロックが下記Aブロックであり、中間ブロックが下記Bブロックであるブロック共重合体を水素添加して得られたものであり、該Aブロック及び該Bブロックの合計を100質量%とした場合に、該Aブロックが5～90質量%、該Bブロックが10～95質量%であり、該Aブロックの1, 2-ビニル基含量が25モル%未満であり、該Bブロックの1, 2-ビニル基含量が25モル%以上であり、該ブロック共重合体(3)に水素添加前に含まれる全ての二重結合の少なくとも80%が飽和され、数平均分子量が5万～70万である熱可塑性エラストマーを主成分とする発泡体からなることを特徴とする請求項2または3に記載ウェザーストリップ。

Aブロック：下記Bブロックを下回る1, 2-ビニル基を有するブタジエン重合体ブロック

Bブロック：上記Aブロックを超える1, 2-ビニル基を有する共役ジエン重合体ブロック及び/又はビニル芳香族・共役ジエンランダム共重合体ブロック

【請求項5】 上記エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)、上記結晶性ポリエチレン系樹脂(2)及び上記ブロック共重合体(3)の合計を100質量%とした場合に、該エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)が10～94質量%であり、該結晶性ポリエチレン系樹脂(2)が5～80質量%であり、該ブロック共重合体(3)が1～80質量%である熱可塑性エラストマーを

主成分とする発泡体からなることを特徴とする請求項2～4のいずれかに記載のウェザーストリップ。

【請求項6】 上記エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)と、上記結晶性ポリエチレン系樹脂(2)及び上記ブロック共重合体(3)との合計を100質量部とした場合に、200質量部以下の鉱油系軟化剤を含有する熱可塑性エラストマー組成物を主成分とする発泡体からなることを特徴とする請求項2～5のいずれかに記載のウェザーストリップ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性エラストマー組成物の発泡体からなる自動車等のウェザーストリップに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、自動車等のウェザーストリップとして、振動及び騒音に対する緩衝材を兼ね備えたものとして発泡体を素材とするものが要求されている。なかでも、簡便に発泡・成形できる熱可塑性エラストマー組成物の発泡体からなるウェザーストリップが要求されている。

【0003】このような発泡・成形できる熱可塑性エラストマーとして、動的架橋熱可塑性エラストマーが挙げられる。動的架橋エラストマー（例えば、特開平6-73222号公報等）から得られる発泡体は、それ以前より知られる発泡体と比較して柔軟性は良好である。しかし、このエラストマー中に含有される架橋ゴム成分は均一に発泡させることができない。即ち、結晶性ポリオレフィン部分のみ、均一に発泡するため荒れた気泡構造となる。更に、発泡体表面においてガス抜けが起こるため、外表面を平滑に保つことができず、外観に劣る。この他、このエラストマーは臭気及び変色を十分に防止することができない。このようなことから、得られた発泡体はウェザーストリップとして適切でない。また、製造プロセスが複雑であること、使用できる架橋剤が高価であることや、使用する架橋剤等による汚染が生じる等解決すべき課題を多く有する。このようなことから、動的架橋エラストマーから得られる発泡体はウェザーストリップとして好適に用いることができない。一方、オレフィン系の非架橋熱可塑性エラストマーは溶融させることで均一に発泡させることができるが、得られる発泡体は、架橋構造を有さないため圧縮による永久歪みが大きいという問題があり、やはりウェザーストリップとして好適に用いることができない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、熱可塑性エラストマー組成物から得られ、圧縮永久歪みが小さく、柔軟性に富み、表面外観に優れ、独立気泡性が高く、架橋剤による汚染のない発泡体からなるウェザーストリップを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、エチレン・ α -オレフィン系共重合体中において、結晶性ポリエチレン系樹脂が化学架橋によらない熱的に可逆的な3次元網目構造を形成するという知見、及びこの熱的に可逆的な3次元網目構造により、化学架橋を有する熱可塑性エラストマーに匹敵する弾性回復性が得られ、かつ熔融時には結晶性ポリエチレン系樹脂による3次元網目構造は完全熔融するという知見により完成された。即ち、本発明によれば、下記構成のウェザーストリップが提供され

て、本発明の上記目的が達成される。

1. エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)及び結晶性ポリエチレン系樹脂(2)を含有し、該エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)からなるマトリックス中において、該結晶性ポリエチレン系樹脂(2)が3次元網目構造を形成している熱可塑性エラストマー組成物を主成分とする発泡体からなることを特徴とするウェザーストリップ。

2. エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)、及び下記ブロック共重合体(3)を主成分として含有し、該エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)からなるマトリックス中において、該結晶性ポリエチレン系樹脂(2)及びブロック共重合体(3)が3次元網目構造を形成していることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物を主成分とする発泡体からなることを特徴とするウェザーストリップ。ブロック共重合体(3)；結晶性エチレン系重合体ブロックと、上記結晶性ポリエチレン系樹脂(2)に対するよりも上記エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)に対する相溶性が高いブロックとを備えるブロック共重合体

3. 上記ブロック共重合体(3)が、上記結晶性エチレン系重合体ブロックを両末端に備えている熱可塑性エラストマーを主成分とする発泡体からなることを特徴とする上記2に記載のウェザーストリップ。

4. 上記ブロック共重合体(3)が、その両末端ブロックが下記Aブロックであり、中間ブロックが下記Bブロックであるブロック共重合体を水素添加して得られたものであり、該Aブロック及び該Bブロックの合計を100質量%とした場合に、該Aブロックが5～90質量%、該Bブロックが10～95質量%であり、該Aブロックの1, 2-ビニル基含量が25モル%未満であり、該Bブロックの1, 2-ビニル基含量が25モル%以上であり、該ブロック共重合体(3)に水素添加前に含まれる全ての二重結合の少なくとも80%が飽和され、数平均分子量が5万～70万である熱可塑性エラストマーを主成分とする発泡体からなることを特徴とする上記2または3に記載ウェザーストリップ。

Aブロック；下記Bブロックを下回る1, 2-ビニル基を有するブタジエン重合体ブロック

Bブロック；上記Aブロックを超える1, 2-ビニル基を有する共役ジエン重合体ブロック及び/又はビニル芳香族・共役ジエンランダム共重合体ブロック

5. 上記エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)、上記結晶性ポリエチレン系樹脂(2)及び上記ブロック共重合体(3)の合計を100質量%とした場合に、該エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)が10～94質量%であり、該結晶性ポリエチレン系樹脂(2)が5～80質量%であり、該ブロック共重合体(3)が1～80質量%である熱可塑性エラストマーを主成分とする発泡体からなることを特徴とする上記2～4のいずれかに記載のウェザーストリップ。

6. 上記エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)と、上記結晶性ポリエチレン系樹脂(2)及び上記ブロック共重合体(3)との合計を100質量部とした場合に、200質量部以下の鉱物油系軟化剤を含有する熱可塑性エラストマー組成物を主成分とする発泡体からなることを特徴とする上記2～5のいずれかに記載のウェザーストリップ。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、詳述する。本発明のウェザーストリップにおいて、該ウェザーストリップを構成する発泡体が得られる熱可塑性エラストマー組成物は、エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)と結晶性ポリエチレン系樹脂(2)とを含有し、該エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)からなるマトリックス中において、該結晶性ポリエチレン系樹脂(2)が3次元網目構造を構成している。

【0007】上記エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)（以下、単に「EAO系共重合体(1)」ともいう）は、エチレンと、エチレンを除く α -オレフィンを主成分とする共重合体である。このEAO共重合体に含まれるエチレンと α -オレフィンの合計を100モル%とした場合に、エチレン含有量は50～90モル%であることが好ましい。エチレン含有量が90モル%を超えて含有されると柔軟性が不足し易く、一方、50モル%未満であると機械的強度が不足し易く好ましくない。

【0008】このEAO系共重合体(1)としては、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・プロピレン・非共役ジエン三元共重合体、エチレン・ブテン-1共重合体、エチレン・ブテン-1・非共役ジエン三元共重合体、エチレン・オクテン共重合体、エチレン・オクテン・非共役ジエン三元共重合体のようなオレフィンを主成分とする弾性共重合体を用いることができる。これらは2種以上を混合して用いることができる。また、EAO系共重合体(1)を構成する非共役ジエンとしては、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1, 4-ヘキサジエンが好ましい。これらの非共役ジエンはEAO共重合体のヨウ素価が40以下となる量で存在する

10

20

30

40

50

ことが好ましい。

【0009】これらのEAO系共重合体(1)のムーニー粘度は10~500ML1+4(100℃)(以下、ムーニー粘度はローター形状L形、予熱時間1分、ローター作動時間4分、試験温度100℃において測定した値である)であることが好ましく、30~400であることがより好ましい。ムーニー粘度が10未満であると機械的強度及び弾性回復性が小さくなり易く、500を超えて大きいと結晶性ポリエチレン系樹脂(2)の分散性が低下し易く好ましくない。

【0010】上記結晶性ポリエチレン系樹脂(2)は、エチレンを主構成成分とし、このエチレン含有量は90~100モル%である。また、この結晶性ポリエチレン系樹脂(2)を、沸騰n-ヘキサンに溶解させた場合に10質量%以上(より好ましくは20質量%以上、通常、95質量%以下)が不溶であることが好ましい。不溶分が10質量%未満であると、得られる熱可塑性エラストマー組成物の機械的強度、成形加工性が損なわれる場合がある。更に、DSCによる結晶の融解ピークが100℃以上であることが好ましい。

【0011】この結晶性ポリエチレン系樹脂(2)としては、ポリエチレン、エチレン含有量が90モル%以上であり、プロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等の炭素数が3~6である α -オレフィンとの共重合体等を挙げることができる。尚、このうちポリエチレンは、高圧法及び低圧法のいずれの方法により得られた樹脂であってもよい。これらは2種以上が混合されていてもよい。

【0012】本発明のウェザーストリップの好ましい態様(以下「好ましいウェザーストリップ」と称する)は、該ウェザーストリップを構成する発泡体が得られる熱可塑性エラストマー組成物が、上記エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)、上記結晶性ポリエチレン系樹脂(2)、及びブロック共重合体(3)を主成分として含有し、該エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)からなるマトリックス中において、該結晶性ポリエチレン系樹脂(2)及び該ブロック共重合体(3)が3次元網目構造を形成している。

【0013】上記エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)及び上記結晶性ポリエチレン系樹脂(2)は、すでに説明した。また、上記ブロック共重合体(3)は、EAO系共重合体(1)と結晶性ポリオレフィン系樹脂(2)を繋ぐことができるため、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)及びブロック共重合体(3)がEAO系共重合体(1)中において3次元網目構造を形成できると考えられる。

【0014】ブロック共重合体(3)の共重合体が備える結晶性エチレン系重合体ブロックとしては、エチレン含有量が50%以上である共重合体及びエチレンの単重合体を挙げることができる。また、ブロック共重合体

(3)は両末端に結晶性エチレン系重合体ブロックを備えることが好ましい。このように両末端に備えることにより、特に、均一な3次元網目構造を得ることができる。なお、EAO系重合体中に形成されるこの3次元網目構造は、通常、主に結晶性ポリエチレン系樹脂(2)とブロック共重合体(3)からなる。

【0015】更に、このブロック共重合体(3)は、各末端ブロックがAブロック(下記Bブロックを下回る1,2-ビニル基を有するブタジエン重合体ブロック)であり、中間ブロックがBブロック(上記Aブロックを超える1,2-ビニル基を有する、共役ジエン重合体ブロック及び/又はビニル芳香族-共役ジエンランダム共重合体ブロック)であるブロック共重合体を水素添加して得られ、Aブロック及びBブロックの合計を100質量%とした場合に、Aブロックが5~90質量%(より好ましくは10~80質量%)であり、Aブロックの1,2-ビニル基含量は25モル%未満であり、Bブロックの1,2-ビニル基含量は25モル%以上であり、ブロック共重合体(3)に水素添加前に含まれる全ての二重結合の少なくとも80%が飽和され、数平均分子量(GPC法によるポリスチレン換算値、以下同じ)が5万~70万であることが好ましい。

【0016】上記の好ましいブロック共重合体(3)は、両末端にAブロックを備え、2つのAブロックの間にBブロックを備える共重合体(A-B-A型ブロック共重合体)を水素添加することにより得られるブロック共重合体である。即ち、Aブロック及びBブロックの各ブロックは水素添加前のブロックである。ブロック共重合体(3)中のAブロック及びBブロックの合計を100質量%とした場合の各ブロックの含有量は、Aブロックが5~90質量%(より好ましくは10~80質量%)であることが好ましい。Aブロックが5質量%未満(Bブロックが95質量%を超える)であると、マトリックスとなるEAO系共重合体(1)に対して相対的に十分な結晶性を呈し難く、3次元網目構造を形成し難くなる。90質量%(Bブロックが10質量%未満)を超えると、過度に硬度が上昇し好ましくない。

【0017】上記Aブロックは、ブタジエンを主成分(Aブロック全体の90質量%以上、好ましくは95質量%以上)とする1,3-ブタジエン重合体ブロックである。また、Aブロックの1,2-ビニル基含量は25モル%未満(より好ましくは20モル%以下、更に好ましくは15モル%以下)であることが好ましい。Aブロックの1,2-ビニル基含量が25モル%以上であると、水素添加後の結晶の融点の降下が著しく、機械的強度が低下し易い。このAブロックの数平均分子量は、25000~630000(より好ましくは100000~480000)であることが好ましい。ブロック共重合体(3)中においては、Aブロックは水素添加されて、低密度ポリエチレンに類似の構造を示す。

【0018】上記Bブロックは、共役ジエン化合物を主成分（Bブロック全体の50質量%以上、好ましくは60質量%以上）とする共役ジエン重合体ブロックである。この共役ジエン化合物としては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、4, 5-ジエチル-1, 3-オクタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン、クロロブレンなどが挙げられる。中でも、1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエンを使用することが好ましく、1, 3-ブタジエンを使用することが特に好ましい。Bブロックはこれらの2種以上から構成されていてもよい。

【0019】また、Bブロックの1, 2-ビニル基含量は25モル%以上（より好ましくは25~95モル%、更に好ましくは30~90モル%）であることが好ましい。25モル%未満では樹脂状の性状となり柔軟性が低下し易い。更に、Bブロックに含有される1, 2-ビニル基含量はAブロックの1, 2-ビニル基含量を超え、1, 2-ビニル基含量がAブロックを下回ると、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の柔軟性が低下し易い。このBブロックの数平均分子量は5000~665000（より好ましくは20000~540000）であることが好ましい。

【0020】更に、Bブロック中にビニル芳香族重合体ブロックを含有する場合、ビニル芳香族重合体ブロックの含有量は、Bブロック全体を100質量%とした場合に、35質量%以下（より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは25質量%以下）であることが好ましい。ビニル芳香族重合体ブロックを含有させることによりガラス転移温度が上昇し、低温特性及び柔軟性が低下し易い。このBブロックは、水素添加によりゴム状のエチレン・ブテン-1共重合体ブロックあるいはビニル芳香族化合物・エチレン・ブテン-1共重合体と類似の構造を示す重合体ブロックとなる。

【0021】また、水素添加後に得られるブロック共重合体（3）に含まれる二重結合は、水素添加前の全ての二重結合の少なくとも80%（より好ましくは90%、更に好ましくは95~100%）が飽和されていることが好ましい。80%未満では熱安定性及び耐久性が低下し易い。ブロック共重合体（3）の数平均分子量は50000~700000（より好ましくは100000~600000）であることが好ましい。50000未満では耐熱性、強度、流動性及び加工性が低下し易く、700000を超えると流動性、加工性及び柔軟性が低下し易い。本発明に使用されるブロック共重合体（3）は、例えば、特開平3-1289576号公報に開示される方法によって得ることができる。

【0022】なお、ブロック共重合体（3）の水素添加前のブロック共重合体は、複数のA-B-A型のブロック

共重合体がカップリング剤残基を介して連結されて含有されてもよい。即ち、 $[A-B-A-X]_n-(A-B-A)$ 〔但し、 n は2~4の整数、 X はカップリング剤残基を示す〕であってもよい。更に、水素添加前のブロック共重合体は、カップリング剤残基が、Aブロック及びBブロックに対して分子量が十分に小さく、ブロック共重合体（3）の結晶性に影響しない範囲であれば $[A-B-X]_n-(B-A)$ 〔但し、 n は2~4の整数、 X はカップリング剤残基を示す〕であってもよい。即ち、相対的に小さなカップリング剤残基を略して記載した場合に、 $[A-B]_n-A$ であってもよい。

【0023】カップリング剤としては、アジピン酸ジエチル、ジビニルベンゼン、テトラクロロケイ素、ブチルトリクロロケイ素、テトラクロロスズ、ブチルトリクロロスズ、ジメチルクロロケイ素、テトラクロロゲルマニウム、1, 2-ジブromエタン、1, 4-クロロメチルベンゼン、ビス（トリクロロシリル）エタン、エポキシ化アマニ油、トリレンジイソシアネート、1, 2, 4-ベンゼントリイソシアネート等を使用することができる。

【0024】また、ブロック共重合体（3）は、官能基で変性された変性ブロック重合体であってもよい。この官能基としては、カルボキシル基、酸無水物基、ヒドロキシル基、エポキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、イソシアネート基、スルホニル基およびスルホネート基の群から選ばれる少なくとも1種を使用することができる。変性方法は公知の方法を使用することができる。この変性ブロック重合体中の官能基の含有量は、ブロック重合体を構成する構成単位全体を100モル%とした場合に、0.01~10モル%（より好ましくは0.1~8モル%、更に好ましくは0.15~5モル%）であることが好ましい。官能基を導入するために使用できる好ましい単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等を挙げることができる。

【0025】好ましいウェザーストリップを製造するために用いられる熱可塑性エラストマーにおいて、EAO系共重合体（1）、結晶性ポリエチレン系樹脂（2）及びブロック共重合体（3）の各含有割合は、これら3成分の合計を100質量%とした場合に、EAO系共重合体（1）が10~94質量%（より好ましくは20~94質量%、更に好ましくは25~94質量%、更に好ましくは40~90質量%、特に好ましくは50~94質量%）であり、結晶性ポリエチレン系樹脂（2）が5~80質量%（より好ましくは5~50質量%、更に好ましくは5~30質量%）であり、ブロック共重合体

(3) が1~80質量% (より好ましくは2~50質量%、特に好ましくは3~30質量%) であることが好ましい。

【0026】EAO系共重合体(1)の含有量が10質量%未満であると、十分な弾性回復力を有する熱可塑性エラストマー組成物が得られ難く、94質量%を超えると十分な成形加工性を有する熱可塑性エラストマー組成物が得られ難い。結晶性ポリエチレン系樹脂(2)の含有量が5質量%未満であると、十分な弾性回復力を有する熱可塑性エラストマー組成物が得られ難く、80質量%を超えると十分な弾性を有する熱可塑性エラストマー組成物が得られ難い。また、ブロック共重合体(3)の含有量が1質量%未満であると、十分な弾性回復力を有する熱可塑性エラストマー組成物が得られ難く、80質量%を超えると十分な成形加工性を有する熱可塑性エラストマー組成物が得られ難い。

【0027】また、これら3成分の合計を100質量%とした場合に、EAO系共重合体(1)は40~94質量% (より好ましくは50~94質量%) であり、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)及びブロック共重合体(3)の合計が6~60質量%であり (より好ましくは6~50質量%)、かつ結晶性ポリエチレン系樹脂(2)及びブロック共重合体(3)の合計を100質量%とした場合に、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)が20~80質量% (より好ましくは30~70質量%) である場合に特に安定して3次元網目構造を得ることができる。

【0028】なお、本発明のウェザーストリップを製造するために用いられる熱可塑性エラストマー組成物には、結晶性 α -オレフィン系重合体を添加することができる。これにより得られるウェザーストリップの表面をより平滑にすることができる。この結晶性 α -オレフィン共重合体としては、炭素数3以上の α -オレフィンを主成分とするものが好ましく、例えば、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリヘキセン-1、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体等を挙げることができる。これらは2種以上を混合して用いることができる。

【0029】但し、この結晶性 α -オレフィン共重合体の混合割合は、EAO共重合体(1)、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)、ブロック共重合体(3)及び結晶性 α -オレフィン共重合体の合計量を100質量%とした場合に、10質量%以下、更に好ましくは5質量%未満 (特に好ましくは4質量%以下) とすることが好ましい。10質量%以下とすることにより特に安定した3次元網目構造を得ることができ、また、特に圧縮永久歪みの小さい発泡体、即ちウェザーストリップを得ることができる。

【0030】熱可塑性エラストマーには鉱物油系軟化剤を含有させることができる。含有量は、EAO系共重合

体(1)と、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)及びブロック共重合体(3)の合計を100質量部とした場合に、好ましくは200質量部以下 (より好ましくは100質量部以下、更に好ましくは50質量部以下) である。鉱物油系軟化剤としては、ナフテン系、パラフィン系の鉱物油等を挙げることができる。鉱物油系軟化剤を含有させることにより、加工性及び柔軟性を向上させることができる。この添加方法及び添加する工程は限定されない。

【0031】熱可塑性エラストマー組成物の調製方法は、EAO系共重合体(1)と結晶性ポリエチレン系樹脂(2)とを良好に分散することができれば特に限定されない。例えば、密閉型混練り機 (ロールミル、バンバリーミキサー、加圧ニーダー等)、一軸押出機、二軸押出機及び連続式混練り機等により、適宜の温度に加熱し、その後、適宜のせん断応力を与えながら混練りし、十分に均一に混合することにより得ることができる。混練温度は、少なくともブロック共重合体(3)が熔融する温度であることが好ましく、通常、120~280℃とすることが好ましい。熔融混練り時間は、熔融混練りする機械にもよるが10秒~60分とすることが好ましい。

【0032】この熱可塑性エラストマー組成物には、発泡体の機械的強度、柔軟性及び成形性を阻害しない程度の量の酸化防止剤、帯電防止剤、耐候剤、紫外線吸収剤、滑剤、ブロッキング防止剤、シール性改良剤、結晶核剤、難燃化剤、防菌剤、防かび剤、粘着付与剤、軟化剤、可塑剤、酸化チタン、カーボンブラック、乾式シリカ、湿式シリカ、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、アラミド繊維、ガラスビーズ、アスベスト、マイカ、炭酸カルシウム、チタン酸カリウムウイスカー、タルク、硫酸バリウム、ガラスフレーク、フッ素樹脂等の充填剤或いはイソブチレン-イソブレン共重合体などのゴム質重合体、熱可塑性樹脂等を適宜配合することができる。

【0033】上記した熱可塑性エラストマーから得られる発泡体は、化学架橋によらない3次元網目構造を有し、弾性回復性及び柔軟性に優れ、均一に発泡しており、独立気泡性が高く、発泡気泡の形状及び大きさが均一であり、かつ表面外観に優れ、ウェザーストリップとして好適な素材である。ウェザーストリップの素材としての発泡体は、熱可塑性エラストマー組成物に発泡倍率が通常1.2~20、好ましくは1.4~10となるように発泡剤を配合し、その後発泡させることにより得ることができる。この際、発泡・成形と同時に発泡体からなるウェザーストリップを得ることができる。

【0034】上記発泡剤としては、熱分解型発泡剤、揮発型発泡剤及び中空粒子型発泡剤等を挙げることができる。この発泡剤は製造法により選択することができる。これら発泡剤は1種単独あるいは2種以上を混合して使用してもよい。

【0035】熱分解型発泡剤としては、N、N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N、N'-ジメチル-N、N'-ジニトロステレフタルアミド等のニトロソ系発泡剤；アゾジカルボンアミド、アゾジカルボン酸バリウム等、バリウムアゾジカルボキシレートのアゾ系発泡剤；p、p'-オキシビスベンゼンスルホンヒドРАЗド、4、4'-オキシビス（ベンゼンスルホンヒドРАЗド）、p-トルエンスルホンヒドРАЗド等、p-トルエンスルホンヒドРАЗド系発泡剤；トリヒドРАЗドノトリアジン等のトリアジン系発泡剤；5-フェニルテトラゾール、アゾビステトラゾールジグアニジン、アゾビステトラゾールアミノグアニジン等のテトラゾール系発泡剤；炭酸水素ナトリウム等の無機系発泡剤が挙げられる。これらの発泡剤は2種以上を混合して用いてもよい。これら熱分解型発泡剤の添加量は、発泡剤の種類に応じて発泡倍率が上記範囲となるように選択すればよいが、熱可塑性エラストマー組成物100質量部に対して0.1~100質量部とすることが好ましい。

【0036】更に、揮発型発泡剤としては、例えば、プロパン、ブタン及びペンタン等の脂肪族炭化水素類；シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素類；クロロジフルオロメタン、ジフルオロメタン、トリフルオロメタン、トリクロロフルオロメタン、ジクロロメタン、ジクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、トリクロロフルオロメタン、クロロメタン、クロロエタン、ジクロロトリフルオロエタン、ジクロロフルオロエタン、クロロジフルオロエタン、ジクロロペンタフルオロエタン、ペンタフルオロエタン、トリフルオロエタン、ジクロロテトラフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタン、テトラクロロジフルオロエタン、クロロペンタフルオロエタン、パーフルオロシクロブタンなどのハロゲン化炭化水素類；二酸化炭素、窒素、空気等の無機ガス；水等を挙げることができる。これらの発泡剤は2種以上を混合して用いてもよい。これら揮発型発泡剤の添加量は、その種類に応じて発泡倍率が上記範囲となるように選択すればよいが、熱可塑性エラストマー組成物100質量部に対して0.1~100質量部とすることが好ましい。

【0037】また、中空粒子型発泡剤とは、膨張剤を内包し、熱可塑性樹脂を外殻成分とする熱可塑性樹脂熱膨張性微小球である。この中空粒子型発泡剤を構成する膨張剤としては、上記揮発型発泡剤と同様なものを挙げることができる。熱膨張性微小球に占める膨張剤の割合は5~30質量部が好ましい。一方、熱可塑性樹脂としては、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリレート、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、スチレン系モノマー、酢酸ビニル、ブタジエン、クロロブレン、ビニルピリジン等からなるホモポリマー又はコポリマー等の熱可塑性樹脂を挙げることができる。この熱可塑性樹脂は、ジビニルベンゼン、エチレングリコール

(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、トリアクリルホルマール、トリアリルイソシアヌレート等の架橋剤で架橋又は架橋可能にされてもよい。この中空粒子型発泡剤(未膨張の微小球状態)の質量平均粒子径は、通常は1~100μmであることが好ましい。これら中空粒子型発泡剤の添加量は、その種類に応じて発泡倍率が上記範囲となるように選択すればよいが、熱可塑性エラストマー組成物100質量部に対して0.1~100質量部とすることが好ましい。

【0038】これらの発泡剤(熱分解型発泡剤、揮発型発泡剤及び中空粒子型発泡剤)においては生成される気泡径を調整するために、必要に応じて重炭酸ソーダ、クエン酸又はタルクなどの発泡核剤を併用してもよい。この発泡核剤は、通常、熱可塑性エラストマー組成物100質量部に対して、0.01~1質量部とすることが好ましい。

【0039】また、発泡剤の添加方法及び発泡体の成形方法(即ち、ウェザーストリップの製造方法)等は特に限定されない。例えば以下の方法を挙げることができる。

(1) 熱可塑性エラストマー組成物と発泡剤を溶融押出機内で溶融混練りした後、押し出す方法。

(2) 熱可塑性エラストマー組成物にドライブレンドにより発泡剤を添加して、溶融押出機により押し出す方法。

(3) 溶融押出機中において溶融状態の熱可塑性エラストマー組成物に発泡剤を圧入した後、押し出す方法。

(4) 熱可塑性エラストマー組成物に発泡剤を添加した後、射出成形する方法。

(5) 熱可塑性エラストマー組成物と発泡剤とを溶融押出機内で溶融混練りした後、射出成形する方法。

(6) 熱可塑性エラストマー組成物と発泡剤とを溶融押出機で溶融混練りした後、プレス用金型に入れ、加熱プレス成形する方法。

(7) 可塑性エラストマー組成物と発泡剤とをバッチ式混練機で溶融混練りした後、カレンダー成形した後加熱する方法。

なかでも、(1)~(3)の押出成形法が好ましい。

【0040】押出成形法によりウェザーストリップを製造する場合、発泡倍率、熱可塑性エラストマーの成分の種類と量、発泡剤の種類と量等により、最適の温度、滞留時間が適宜決定されるが、通常140~280℃の温度で15秒~5分の滞留時間とする。

【0041】ウェザーストリップの形状は、従来公知の形状いずれでもよく、例えば特開平4-368223号公報、特開平11-48788号公報、特開平11-70544号公報等に記載されている形状のものを挙げる

ことができる。

【0042】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明する。但し、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0043】[1] 熱可塑性エラストマー組成物の調製
表1に示す原料を、表1に示す割合で混合し、10リットル加圧型ニーダー（株式会社森山製作所製）にて、設定温度150℃、練り時間15分、回転数（前）32回／分、（後）28回／分で熔融混練を行った。得られた熔融状態の組成物を、フィーダーニーダー（株式会社森山製作所製）にてベレット化することで目的とする熱可塑性エラストマー組成物を得た。その後、得られた熱可塑性エラストマー組成物を、射出成形機（東芝機械株式会社製、型式「IS-90B」）により厚さ2mm、長さ120mm、幅120mmのシート状に成形し、J*

* IS測定法に従った表1の物性評価に供した。

【0044】なお、表1の実験例5の熱可塑性エラストマー組成物は、有機過酸化化合物及び架橋助剤（DVB）を除く表1に示す原料を上記と同様に混練し、ベレット化した。その後、得られたベレット状物に有機過酸化化合物及び架橋助剤を配合し、ヘンシェルミキサーにて30秒混合した。その後、二軸押出機（株式会社池貝社製、型式「PCM-45」、同方向完全噛み合い型スクリーンであり、スクリーンフライト部の長さLとスクリーン直径Dとの比であるL/Dが3.5である）を用いて、230℃で2分間滞留する条件にて動的熱処理を施しながら押し出して、ベレット状の熱可塑性エラストマー組成物を得た。その後、上記と同様にシート状に成形した。

【0045】

【表1】

組成物番号		実験例					
熱可塑性エラストマー組成物	組成	1	2	3	4	5	
		EAO系共重合体 (1)	68	68	58	50	80
		結晶性ポリエチレン系樹脂 (2)	10	15	10	30	—
		ブロック共重合体 (3)	17	17	17	20	—
		BC5CW	5	—	5	—	20
	その他	老化防止剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
		軟化剤	—	—	10	—	—
		有機過酸化化合物	—	—	—	—	0.4
		架橋助剤	—	—	—	—	1.2
物性	MFR (g/10min)	7	5.2	14	3.2	20	
	JIS-A硬度	62	56	59	73	71	
	100%モジュラス (MPa)	2	1.6	1.4	2.2	2.6	
	300%モジュラス (MPa)	3.1	2.4	2.2	12.9	4.5	
	破断強度 (MPa)	5.7	5.3	6	16	8.3	
	破断伸び (%)	930	900	1000	890	840	
	圧縮永久変形 (%)	41	33	37	38	37	
	3次元網目構造の有無	有る				無い	

【0046】尚、表1に示す各原料は以下のものである。

①EAO系共重合体 (1)

エチレン-プロピレン-5-エチリデンノルボルネン共重合ゴム (JSR株式会社製、品名「EP98A」、エチレン含有量79mol%、プロピレン含有量21mol%、ヨウ素化15、パラフィン系オイル75phr油展)

②結晶性ポリエチレン系樹脂 (2) ;

線状低密度ポリエチレン (LLDPE) (日本ポリケム株式会社製、品名「UF423」)

③ブロック共重合体 (3) ;

水素添加ジエン系共重合体 (JSR株式会社製、品名「ダイナロンDR6200P」)

【0047】④BC5CW ;

結晶性 α -オレフィン共重合体として、プロピレン-エチレンブロックポリマー (日本ポリケム株式会社製、品名「BC5CW」)

⑤老化防止剤 ;

(日本チバガイギー株式会社製、品名「イルガノックス1010」)

⑥軟化剤

鉱物油系軟化剤 (パラフィン系) (出光興産株式会社

製、品名「PW380」) ⑦有機過酸化化合物

2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルオキシ) ヘキサン (日本油脂株式会社製、品名「バーヘキサ25B」)

⑧架橋助剤

ジビニルベンゼン (DVB) (三共有機 (株) 製、純度64%)

【0048】[2] 熱可塑性エラストマー組成物の評価
(a) 3次元網目構造の有無の確認

得られたシート状の熱可塑性エラストマー組成物を、ミクロトームを用いて厚み方向の薄膜片を作製し、次いで、RuO₄等により染色した後、透過型電子顕微鏡により2000倍の写真を撮影し、この写真から3次元網目構造の形成の有無を確かめた。

(b) 流動性の評価

得られ熱可塑性エラストマー組成物のベレットを用いてメルトフローレート (以下、単に「MFR」という) を、温度230℃、荷重10kgの条件で測定した。得られた結果を表1に併記する。

【0049】[3] ウェザーストリップの製造

[1] で得られた各熱可塑性エラストマー組成物に、表2に示す発泡剤を表2に示す割合で混合し、下記方法で発泡・成形して、図1の概略断面図に示される断面形状

の自動車用ウェザーストリップを得た。

【0050】（発泡・成形方法）熱可塑性エラストマー組成物100質量部に対して湿潤剤、及び発泡剤を添加して攪拌混合し、マスターバッチを得た。このマスターバッチを直径40mm単軸押出機（田辺プラスチック機*

発泡体番号			実験例				比較例
発 泡 体	熱可塑性エラストマー	表1における実験例	1	2	3	4	1
			1	2	3	4	5
			100				100
			量比				
			発泡剤	ACH3	—	—	—
			—	—	2	2	2
泡	湿潤剤	SH-100(1000cps)	1	—	—	—	—
			発泡倍率	1.7	1.7	1.8	1.8
			発泡体表面	平滑			荒れ
			発泡セル状態	均一			不均一

【0052】尚、表2に示した発泡剤と湿潤剤は以下に示すものである。

①発泡剤

AC#3；熱分解型発泡剤、（永和化成工業株式会社製、品名「ピニホールAC#3」、熱分解温度208℃）

EE206；熱分解型発泡剤、（永和化成工業株式会社製、品名「ポリスレンEE206」、熱分解温度200℃）

②湿潤剤

シリコンオイルSH-100（1000CPS）（信越化学工業（株））

【0053】[4] ウェザーストリップの評価

[3]で得られたウェザーストリップの、発泡倍率及び発泡セルの状態、ウェザーストリップの表面状態を各々評価した。この結果を表2に併記する。なお、発泡倍率は発泡前の比重と発泡後の比重を各々測定し、「発泡倍率＝発泡前比重／発泡後比重」により算出した。また、発泡セルは光学式顕微鏡により、100倍の写真を撮影※30

※し、この写真より目視にて評価した。また、発泡体の表面状態も目視にて評価した。

【0054】本発明のウェザーストリップは、均一な大きさ及び形状の発泡気泡が発泡体全体にわたって均一に発泡している発泡体からなることが顕微鏡写真から観察された。また、表2の結果より、発泡セルが均一で、表面外観に優れていることが分かる。これに対して、比較例1のウェザーストリップは表1の実験例5の熱可塑性エラストマーを用いて製造されたものであり、発泡セルが不均一で表面外観に劣る（荒れている）ことが分かる。

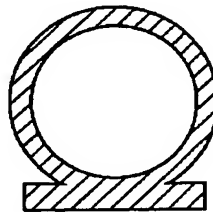
【0055】

【発明の効果】本発明のウェザーストリップは、圧縮永久歪みが小さく、柔軟性に富み、表面外観に優れ、架橋剤による汚染がないの。従って、自動車用等のウェザーストリップとして好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で作成したウェザーストリップの断面形状を示す概略断面図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

C08L 53/00

53/02

91/00

識別記号

FI

C08L 53/00

53/02

91/00

テーマコード（参考）

(72)発明者 前田 稔
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

F ターム(参考) 3D024 AA00 AB33 AB57
4F074 AA08B AA13B AA17D AA20
AA25 BA13 BA15 BA16 BA17
BA18 BA19 BA32 BA33 BA34
BA35 BA36 BA37 BA39 BA40
BA53 BA54 BA55 BA56 BA57
BA58 BA59 BA60 CA22 DA35
DA39
4J002 BB03X BB05W BB05X BB15W
BB15X BP01Y BP02Y BP03Y
GN00